

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316831  
(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl. C23C 22/00  
C23D 5/04  
// C23C 26/00

(21)Application number : 06-132642 (71)Applicant : KAISUI KAGAKU KENKYUSHO:KK  
(22)Date of filing : 23.05.1994 (72)Inventor : MIYATA SHIGEO

## (54) CERAMIC COATING FILM FORMING AGENT AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To form a ceramic coating film having a low coefft. of thermal expansion and excellent in heat resistance and electric insulating property on the surface of a metallic material at a lower temp. than the temp. at which an MgO coating film is formed by using a solid soln. of Mg-M3--O type binary oxide more excellent in reactivity than MgO as a coating film forming agent.

CONSTITUTION: Hydrotalcite compds. are fired to obtain the objective coating film forming agent contg. a solid soln. of Mg-M3--O type binary oxide represented by the formula as an effective component. The average secondary particle diameter of this coating film forming agent is regulated to  $\leq 5 \mu\text{m}$ , preferably  $\leq 1 \mu\text{m}$  and the BET specific surface area is regulated to about 30-200m<sup>2</sup>/g, preferably about 50-150m<sup>2</sup>/g because it is desirable that a coating film forming agent is less liable to flocculate and is satisfactorily dispersed in water, and CAA is regulated to for about 2-100min, preferably within a range of 0-60min.

(Mg<sub>1-x</sub>M<sup>2+</sup><sub>x</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>M<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
[式中、M<sup>2+</sup>はCa<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>およびZn<sup>2+</sup>等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、M<sup>3+</sup>はAl<sup>3+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Ti<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>およびCr<sup>3+</sup>等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、xは0≦x<0.5、yは0<y<0.5の範囲の数を表す]

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3475258  
[Date of registration] 26.09.2003  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316831

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 22/00		A		
C 2 3 D 5/04		B		
// C 2 3 C 26/00		C		

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-132642

(22) 出願日 平成6年(1994)5月23日

(71) 出願人 391001664

株式会社海水化学研究所

福岡県北九州市八幡西区下畑町16番11号

(72) 発明者 宮田 茂男

福岡県北九州市八幡東区西本町4-14-14

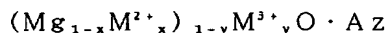
(74) 代理人 弁理士 小林 正明

(54) 【発明の名称】 セラミック被膜形成剤およびその製造方法

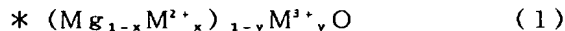
(57) 【要約】

【目的】 MgOよりも反応性に優れ、より低い温度で耐熱性、電気絶縁性、低熱膨張率性等に優れたセラミック被膜を金属系材料上に形成できるMg-M<sup>2+</sup>-O系二元酸化物からなるセラミック被膜形成剤を提供する。

【構成】 式(1)



[式中、M<sup>2+</sup>、M<sup>3+</sup>、x及びyは式(1)と同義、少なくとも一種を示し、Aはアニオン性酸化物を示し、zは0 ≤ z < 0.5の範囲の数を表す]で表されるアニオン



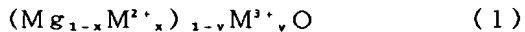
[式中、M<sup>2+</sup>は二価金属を示し、M<sup>3+</sup>は三価金属を示し、xは0 ≤ x < 0.5、yは0 < y < 0.5の範囲の数を表す]で表されるMg-M<sup>2+</sup>-O系二元酸化物の固溶体を有効成分として含有する金属材料のセラミック被膜形成剤、及び式(1)の固溶体が、式(2)

(2)

性酸化物をさらに含有する金属材料のセラミック被膜形成剤、及びそれらの製造方法。

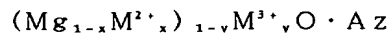
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 式(1)

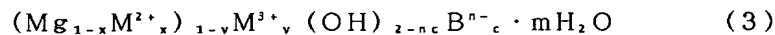


〔式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $x$ は $0 \leq x < 0.5$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表す〕で表される $Mg-M^{3+}-O$ 系二元酸化物の固溶体を有効成分として含有する金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項2】  $M^{3+}$ が $Al^{3+}$ および/または $Fe^{3+}$ であ\*



〔式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $A$ はアニオン※



〔式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $B^{n-}$ は $n$ 価のアニオンを示し、 $x$ は $0 \leq x < 0.5$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表し、 $c$ は $0 \leq c < 0.5$ 、 $m$ は $0 \leq m < 3$ の範囲の数を表す〕で表されるハイドロタルサイト類化合物を約 $700 \sim 1050^\circ C$ で焼成することを特徴とする請求項1記載のセラミック被膜形成剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なセラミック被膜形成剤およびその製造方法に関する。更に詳しくは、 $MgO$ よりも反応性に優れ、 $MgO$ よりも低い温度で耐熱性、電気絶縁性、低熱膨張率性に優れたセラミック被膜を形成させることのできる $Mg-M^{3+}-O$ 系二元酸化物固溶体の新規なセラミック被膜形成剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $MgO$ は高融点(約 $2800^\circ C$ )のため耐熱性に優れている共に、電気絶縁性が良く、無毒性であり、しかも比較的安価である等の特徴を有している。この特徴を生かして、主として金属材料の表面に、例えば、必要に応じ他の成分と共に、水に分散させた後、ロール等を用いて塗布し、乾燥後焼成し、金属材料構成成分と反応させて耐熱性、電気絶縁性に優れた $2MgO \cdot SiO_2$ (フォスフェイト)、 $MgAl_2O_4$ (スピネル)等のようなセラミック被膜を形成させることが行われている。この場合セラミック被膜に要求される特性としては、経済性および下地金属の焼成雰囲気ガスによ

\*る請求項1記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項3】 平均二次粒子径が $5 \mu m$ 以下、 $BET$ 比表面積が約 $30 \sim 200 m^2/g$ である請求項1記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項4】 金属材料が電磁鋼板であり、セラミック被膜がフォスフェイト系である請求項1記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項5】  $CAA$ が $2 \sim 100$ 分である請求項1記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項6】 式(1)で表される $Mg-M^{3+}-O$ 系二元酸化物の固溶体が、式(2)



※性酸化物を示し、 $x$ は $0 \leq x < 0.5$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ 、 $z$ は $0 \leq z < 0.5$ の範囲の数を表す〕で表されるアニオン性酸化物をさらに含有する金属材料のセラミック被膜形成剤。

## 【請求項7】 式(3)

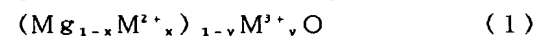
る変質を極力防止するため可及的低温でセラミック被膜が形成されること、しかも生成したセラミック被膜が緻密でムラがなく、かつ下地金属との密着性が良いこと等が挙げられる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 $MgO$ は融点が高いため、かなり高温にならないと反応性が十分でなく、セラミック被膜を形成させるためには少なくとも約 $900^\circ C$ 以上の温度が必要である。このセラミック被膜生成温度をできる限り低下させ、しかも緻密なセラミック被膜を形成させるために、 $MgO$ の微粒化、水への高分散化等の努力が試みられてきたが、焼成温度約 $900^\circ C$ という壁を破ることができないのが現状である。この温度をさらに低下させることができれば、単に省エネルギーとなるだけでなく、下地の金属材料の焼成雰囲気ガスによる金属材料の焼成途中における変質を最小限に抑えることができる。その結果、高品質の金属材料、例えば電磁鋼板を生産することができる。また $MgO$ は、 $Mg(OH)_2$ の焼成温度に敏感であり、必要な温度よりも少し低いと水和性が強くなり、下地金属の過酸化による品質低下をもたらすこととなる。また焼成温度が必要な温度よりも少し高いと、不活性となり、セラミック被膜の形成性が著しく低下するという問題がある。

## 【0004】

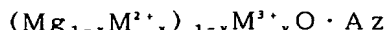
【課題を解決するための手段】本発明は、式(1)



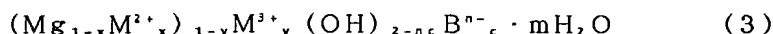
〔式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $x$ は $0 \leq x <$

3

0.5、yは $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表す]で表されるMg-M<sup>2+</sup>-O系二元酸化物の固溶体を有効成分とし\*



[式中、M<sup>2+</sup>はCa<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>およびZn<sup>2+</sup>等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、M<sup>3+</sup>はAl<sup>3+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Ti<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>およびCr<sup>3+</sup>等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、Aはアニオン※



[式中、M<sup>2+</sup>はCa<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>およびZn<sup>2+</sup>等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、M<sup>3+</sup>はAl<sup>3+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Ti<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>およびCr<sup>3+</sup>等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、B<sup>n-</sup>はn価のアニオンを示し、xは $0 \leq x < 0.5$ 、yは $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表し、cは $0 \leq c < 0.5$ 、mは $0 \leq m < 3$ の範囲の数を表す]で表されるハイドロタルサイト類化合物を約700~1050℃で焼成することとを特徴とする上記のセラミック被膜形成剤の製造方法を提供する。

【0005】本発明の式(1)で表されるMg-M<sup>3+</sup>-O系二元酸化物を有効成分として含有する金属材料の被膜形成剤は、MgOにAl等の三価金属が固溶した固溶体を主成分とする。該固溶体は、さらに式(2)で表されるガラス化形成能に優れたアニオン性酸化物を分子オーダーで均一に分散させた固溶体を含有することもできる。アニオン性酸化物としては、Si、BおよびP系酸化物等が例示され、より具体的にはSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が例示される。式(1)の二元酸化物は、極めて結晶が小さく、表面積が大きいため、反応性に極めて優れている。このためMgOよりもセラミック形成温度が大幅に低くなると共に、生成したセラミック被膜が緻密で厚く、かつ均一である。

【0006】MgOにM<sup>3+</sup>が固溶することにより、該固溶体の結晶はMgOよりも微細かつ高比表面積になると共に、格子欠陥濃度も増大している。これにより反応活性が著しく増加したものと推定される。さらに固溶したM<sup>3+</sup>の酸化物はいずれもMgOよりも低融点であり、これも反応活性の増加に寄与したものと推定される。さらにSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のようなガラス形成に効果的な成分を該固溶体に分子オーダーで均一に分散させることにより、反応活性の増加に寄与しているものと推定される。そして全く意外なことに、該固溶体がMgO結晶よりも微結晶、高比表面積であるにも拘わらずCAAがMgOよりも何倍も長く、またMgOよりも水和性が高いにも拘わらず下地金属の酸化がMgOよりも少ないことである。これにより、水和を抑制するために分散媒体である水の温度を低温に保つ、あるいは焼成時の雰囲気湿度を低く制御するといった特別の設備配慮が不要となる。これにより、経済的であると共に、生産管

4

\*て含有する金属材料のセラミック被膜形成剤を提供する。さらに本発明は、式(2)



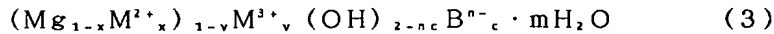
※性酸化物を示し、xは $0 \leq x < 0.5$ 、yは $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表す]で表されるアニオン性酸化物をさらに含有する金属材料のセラミック被膜形成剤を提供する。本発明はさらに、式(3)

理が容易である、品質が安定するといった利点をも有している。

【0007】本発明の式(1)で表されるセラミック被膜形成剤は、MgO、またはMgOに二価の酸化物を固溶したものに三価の酸化物であるM<sup>3+</sup>、O<sub>2</sub>が固溶したものである。この固溶体の結晶構造は、MgOと同じである。少量のスピネル型MgM<sup>3+</sup>O<sub>4</sub>等のMgO以外の酸化物が共存していてもよい。ただし、好ましくは共存しない方がよい。このスピネルの存在は、M<sup>3+</sup>の量が多くなった場合、あるいは本発明のセラミック被膜形成剤の製造時における焼成温度が約900℃よりも高くなった場合に認められる。MgOに固溶するM<sup>3+</sup>としてはAl<sup>3+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Ti<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>およびCr<sup>3+</sup>等の三価金属の中から選ばれた少なくとも一種が使用される。最も好ましいのはAl<sup>3+</sup>およびFe<sup>3+</sup>である。MgOに固溶するM<sup>2+</sup>としては、Ca<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>およびZn<sup>2+</sup>等の二価金属から選ばれた少なくとも一種が使用される。MgOに対してM<sup>3+</sup>の固溶は必須の要件であり、この固溶によりMgOの結晶成長が抑制される。これにより、セラミック被膜形成剤製造時の焼成温度が約700~1050℃という広い範囲にわたって微細な結晶粒子が得られ、また約30~200m<sup>2</sup>/gという高い比表面積を示すこととなる。M<sup>3+</sup>の上記効果は、固溶量が多いほど増加する。

【0008】式(2)で表されるアニオン性酸化物を分散状態で含有する化合物のAとして表示されるアニオン性酸化物は、Si、BおよびP系酸化物が例示される。具体的にはSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の中から選ばれた少なくとも一種が使用される。AはMg-M<sup>3+</sup>-O系固溶体に分子オーダーで分散しており、ケイ酸成分、ホウ酸成分、リン酸成分とも換言することができる。これらの成分は、いずれもMg-M<sup>3+</sup>-O系固溶体の融点を下げる効果を有する。その結果、セラミック被膜形成温度の低下、被膜の緻密化に寄与することとなる。また同時にセラミック被膜の構成成分ともなる。これらの成分は比較的少量でも効果があり、配合量を多くしてもさらなる効果の向上は少ない。M<sup>2+</sup>としては、Ca<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>およびZn<sup>2+</sup>等の二価金属から選ばれた少なくとも一種が使用される。M<sup>2+</sup>のMgOに対する固溶量は、式(1)にお

いて、 $0 \leq x < 0.5$ であり、特に好ましくは $0 \leq x < 0.2$ の範囲である。 $M^{2+}$ の $MgO$ に対する固溶量は、式(1)において、 $0 < y < 0.5$ 、好ましくは $0.05 \leq y < 0.4$ 、特に好ましくは $0.1 \leq y < 0.3$ で示される範囲である。式(2)において、 $A$ の配合量は、 $0 \leq z < 0.5$ 、好ましくは $0.02 \leq z \leq 0.2$ で示される範囲である。本発明のセラミック被膜形成剤は、凝集が少なく、水に対し良く分散することが好まし\*



[式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $B^{n-}$ は $n$ 価のアニオン、例えば $CO_3^{2-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $SiO_3^{2-}$ 、 $B_4O_7^{2-}$ を示し、 $x$ は $0 \leq x < 0.2$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表し、 $c$ は $0 \leq c < 0.5$ 、 $m$ は $0 \leq m < 3$ の範囲の数を表す]で表されるハイドロタルサイト類化合物を約 $700 \sim 1050^\circ C$ 、好ましくは約 $800 \sim 900^\circ C$ で、約 $0.1 \sim 10$ 時間、好ましくは約 $0.5 \sim 2$ 時間焼成することにより製造できる。焼成温度が $700^\circ C$ 未満であると過酸化物となり下地金属が錆びる欠点が発生し易い。また焼成温度が $1050^\circ C$ を超えると結晶が粗大化すると共に副生するスピネルが成長して不活性となり、セラミック皮膜形成性が悪くなる。 $n$ 価のアニオン $B^{n-}$ が揮発性の場合、例えば $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 等の場合には、焼成物は式(1)の化合物となる。アニオン $B^{n-}$ が不揮発性の場合、例えば $HPO_4^{2-}$ 、 $B_4O_7^{2-}$ 、 $SiO_3^{2-}$ の場合には、焼成物は式(2)の化合物となる。焼成雰囲気は特別の条件はなく、大気中の雰囲気焼成してもよい。焼成は、例えば、ロータリーキルン、トンネル炉、流動培焼炉、マッフル炉等の設備を用いて実施できる。ハイドロタルサイト類化合物の製造方法は公知であり(特公昭47-32198号、特公昭48-29477号公報)、例えば二価および三価金属の水溶性金属塩の混合水溶液に $NaOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 等のアルカリをほぼ当量加えて反応させることにより製造できる。この場合、二価および三価金属が目的とする $B^{n-}$ と異なる場合には、 $n$ 価のアニオン $B^{n-}$ の水溶液を共存させて反応させることもできる。また上記反応物を、さらにオートクレーブに入れ、約 $100 \sim 250^\circ C$ で約 $1 \sim 20$ 時間水熱処理することにより、凝集が少ない微粒子を生成させることもできる。

【0010】次に本発明のセラミック被膜形成剤の使用方法について説明する。セラミック被膜形成剤を分散手段を用いて水に均一に分散させる。分散手段としては、攪拌機、ホモミキサー、コロイドミル、好ましくはコロイドミル等の慣用の手段が採用され、特に制限されるものではない。分散液を目的とする金属系材料の板の片面

\*い。このため平均二次粒子径が $5 \mu m$ 以下、好ましくは $1 \mu m$ 以下であり、 $BET$ 比表面積が約 $30 \sim 200 m^2/g$ 、好ましくは約 $50 \sim 150 m^2/g$ の範囲にあることが好ましい。 $CAA$ は約 $2 \sim 100$ 分、好ましくは $10 \sim 60$ 分の範囲にあることが好ましい。

【0009】本発明のセラミック被膜形成剤の製造方法を次に説明する。式(3)

または両面に均一に塗布する。塗布手段としては、ロール、ドクターブレード等の慣用の手段が採用され、特に制限されるものではない。塗布、乾燥後、通常非酸化または還元雰囲気中で、約 $800^\circ C$ 以上約 $1300^\circ C$ 以下で焼成することにより、目的とするセラミック被膜が形成される。水に分散させる段階で、本発明のセラミック被膜形成剤と共に、 $MgO$ 成分、 $SiO_2$ 成分および/または $Al_2O_3$ 成分を添加し、良く分散して用いることもできる。 $SiO_2$ 成分および $Al_2O_3$ 成分としては、コロイダルシリカ、ケイ酸、メチルシリケート、エチルシリケート、ス멕タイト、アルミナゾル、アルミニウムアルコラート等が例示される。

【0011】本発明のセラミック被膜形成剤は、水に分散させることなく、例えば、セラミック溶射法等により金属系材料に直接溶射して目的とする被膜を形成させることもできる。本発明のセラミック皮膜形成剤は、電磁鋼板用焼鈍分離剤としての使用にも適している。金属系材料としては、 $Fe$ 、 $Al$ 、 $Cu$ および $Zn$ 等の金属板、電磁鋼板(ケイ素鋼板)等が例示される。生成されたセラミック被膜は、 $MgO-SiO_2$ 系および/または $MgO-Al_2O_3$ 系であり、具体的には次のものが例示される。フォルステライト( $Mg_2SiO_4$ 、 $Fe_2SiO_4$ )、スピネル( $MgAl_2O_4$ )、コーゼライト( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ )等。以下実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。各例において%および部は特に断りの無い限り重量%、重量部を意味する。

#### 【0012】実施例1

組成式 $Mg_{0.9}Al_{0.05}(OH)_2(CO_3)_{0.025} \cdot 0.9H_2O$ で表されるハイドロタルサイト類化合物の粉末を、電気炉を用い、 $850^\circ C$ で1時間焼成した。焼成物について、化学組成、 $BET$ 比表面積(液体窒素吸着法)、 $CAA$ および粉末 $X$ 線回折を測定した。なお $CAA$ とは、 $0.4N$ クエン酸水溶液 $100 ml$ を入れた $200 ml$ 容積のビーカーに、試料粉末 $2.0 g$ を加えた後、マグネチックスターラーで攪拌し、 $30^\circ C$ で $pH$ が8に到達するまでの時間を意味する。その結果、焼成物は $MgO$ と同じ結晶構造を有する化学組成が $Mg_{0.9}Al_{0.05}O$ の $Mg-Al-O$ 系固溶体であり、 $BET$ 比表面積は $51 m^2/g$ であった。 $MgO$ に $Al$ が固溶していることは、 $MgO$ よりも $X$ 線回折パターンが高角度

側にシフトしていることで明らかである。この焼成物とコロイダルシリカをそれぞれ脱イオン水に120g/1、40g/1の濃度となるように添加後、15℃で40分間ホモミキサーで均一に分散した。得られたスラリーを、セラミック（ガラス）被膜を除去した市販のケイ素鋼板の両面にゴムローラーで塗布した後、300℃の乾燥機に入れ、60秒間乾燥した。この鋼板を窒素雰囲気中、電気炉を用いて5℃/分の昇温速度で加熱し、フォスフェイトが生成し始める温度をX線回折により調べた。焼成物の評価結果を表1に示す。

【0013】C:0.053%, Si:3.05%, Mn:0.065%, S:0.024%, 残部:不可避不純物とFeからなる方向性電磁鋼板用素材スラブを公知の方法により、熱延と焼鈍をはさむ2回の冷延により最終厚さ0.29mmの板を作成した。次いで窒素と水素の混合雰囲気下で脱炭焼鈍して酸化層を形成した後、コロイドミルを用いて水に分散させた本発明のセラミック皮膜形成剤を塗布し、1200℃×20時間の最終焼鈍を行った。この後、連続ラインにおいて絶縁被膜剤として50%リン酸Mg100部と20%コロイダルシリカ200部からなる液を塗布し、850℃で焼付と歪取りを行った。被膜特性と磁気特性の評価結果を表2に示す。表2は、本発明のセラミック被膜形成剤を用いた場合には、被膜特性として均一性、密着性、被膜張力が極めて優れ、磁気特性も比較材である従来のMgOを用いた場合に比して極めて優れていることを示している。

#### 【0014】実施例2

組成式 $Mg_{0.8}Al_{0.2}(OH)_2(NO_3)_{0.2} \cdot 0.7H_2O$ で表されるハイドロタルサイト類化合物の粉末を電気炉を用い、875℃で1時間焼成した。

化学組成:  $Mg_{0.8}Al_{0.2}O$

焼成物の結晶構造、BET比表面積、水和量およびフォスフェイト生成開始温度を表1に示す。実施例1と同様に操作して電磁鋼板に塗布したときの被膜特性、磁気特性を表2に示す。

#### 【0015】実施例3

組成式 $Mg_{0.8}Zn_{0.1}Al_{0.1}(OH)_2(CO_3)_{0.1} \cdot 0.55H_2O$ で表されるハイドロタルサイト類化合物 \*

\*物の粉末を、電気炉を用い、840℃で1時間焼成した。

化学組成:  $Mg_{0.8}Zn_{0.1}Al_{0.1}O$

焼成物の評価結果を表1に示す。実施例1と同様に操作して電磁鋼板に塗布したときの被膜特性、磁気特性を表2に示す。

#### 【0016】実施例4

組成式 $Mg_{0.8}Al_{0.1}Fe_{0.1}(OH)_2(CO_3)_{0.05} \cdot 0.85H_2O$ で表されるハイドロタルサイト類

10 化合物の粉末を、電気炉を用い、840℃で1時間焼成した。

化学組成:  $Mg_{0.8}Al_{0.1}Fe_{0.1}O$

焼成物の評価結果を表1に示す。実施例1と同様に操作して電磁鋼板に塗布したときの被膜特性、磁気特性を表2に示す。

#### 【0017】実施例5

組成式 $Mg_{0.8}Al_{0.2}(OH)_2(CO_3)_{0.05}(HPO_4)_{0.05} \cdot 0.65H_2O$ で表されるハイドロタルサイト類化合物の粉末を電気炉を用い、900℃で1時間焼成した。

20 化学組成:  $Mg_{0.8}Al_{0.2}(P_2O_5)_{0.025}$

焼成物の評価結果を表1に示す。実施例1と同様に操作して電磁鋼板に塗布したときの被膜特性、磁気特性を表2に示す。

#### 【0018】比較例1

水酸化マグネシウムの粉末を電気炉を用い、900℃で1時間焼成した。得られた酸化マグネシウムの評価結果を表1に示す。実施例1と同様に操作して電磁鋼板に塗布したときの被膜特性、磁気特性を表2に示す。

30 【0019】比較例2、3

実施例3で用いたハイドロタルサイト類化合物の粉末を電気炉を用い、600℃で1時間（比較例2）、1100℃で1時間（比較例3）焼成した。

化学組成:  $Mg_{0.8}Zn_{0.1}Al_{0.1}O$

焼成物の評価結果を表1に示す。実施例1と同様に操作して電磁鋼板に塗布したときの被膜特性、磁気特性を表2に示す。

#### 【0020】

表1

	X線回折 パターン	BET ( $m^2/g$ )	フォスフェイト 生成開始 温度(℃)	CAA (秒)
実施例1	MgO	51	750	220
2	MgO	73	750	925
3	MgO	102	700	2072
4	MgO	91	700	488
5	MgO※	150	700	990
比較例1	MgO	20	900	65
2	MgO	220		
3	MgO, (MgZn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			1260

38

850

4200

注：MgO※；MgOと微量のMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の回折X線回折パターンを示した。

\*【0021】

\*

表2

	被膜外観	密着性	被膜張力	磁気特性	
			(kg/mm <sup>2</sup> )	B <sub>s</sub> (T)	W <sub>17</sub> (w/kg)
実施例1	B	B	0.38	1.85	1.18
2	A	A	0.50	1.86	1.14
3	A	A	0.63	1.87	1.10
4	A	A	0.55	1.87	1.15
5	A	A	0.57	1.87	1.12
比較例1	C	A	0.18	1.83	1.24
2	C	B	0.26	1.83	1.20
3	C	C	0.20	1.83	1.22

注：被膜外観（最終焼鈍後のガラス被膜の形成状態）

A：均一で厚く、光沢有り

B：ほぼ均一で良好

C：やや薄く、僅かに金属光沢の露出部有り

密着性（20mmφ曲げ）

A：全く剥離なし

B：僅かに剥離有り

C：剥離部多く金属面露出している。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、MgOよりも反応性に優れ、より低い温度で耐熱性、電気絶縁性、低熱膨張率性等に優れたセラミック被膜を金属系材料上に形成できるMg-M<sup>3+</sup>-O系二元酸化物からなるセラミック被膜形成剤が提供される。本発明によれば、金属系材料上に生成したセラミック被膜が、緻密かつ均一であり、かつ金属系材料との密着性に優れたセラミック被膜を金属系材料上に形成できるセラミック被膜形成剤が提供される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第4区分  
 【発行日】平成13年11月22日(2001. 11. 22)

【公開番号】特開平7-316831  
 【公開日】平成7年12月5日(1995. 12. 5)  
 【年通号数】公開特許公報7-3169  
 【出願番号】特願平6-132642  
 【国際特許分類第7版】

C23C 22/00  
 C23D 5/04  
 // C23C 26/00  
 【FI】

C23C 22/00 A  
 C23D 5/04 B  
 C23C 26/00 C

# 【手続補正書】

【提出日】平成13年4月16日(2001. 4. 16)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

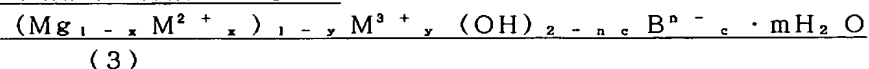
\*



【式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、Aは分子オーダーで固溶体中に均一に分散している $SiO_2$ 及び $PO_2$ 以外の $Si$ 、B又はPの酸化物を含むアニオン性酸化物を示し、 $x$ は $0 \leq x < 0.5$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ 、 $z$ は $0 \leq z < 0.5$ (但し $z=0$ を除く)の範囲の数を表す]で表されるアニオン性酸化物の分散した $Mg-M^{3+}-O$ 系二元酸化物の固溶体を有効成分として含有する金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項2】  $M^{3+}$ が、 $Al^{3+}$ および/または $Fe^{3+}$ である請求項1記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項3】 アニオン性酸化物の分散した $Mg-M$  ※



【式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $B^{n-}$ は $SiO_2$ 及び $PO_2$ 以外の $Si$ 、B又はPの酸化物を含む $n$ 価のアニオン

※【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(2)

※ $^{3+}-O$ 系二元酸化物の固溶体が、平均二次粒子径が5 $\mu m$ 以下、BET比表面積が約30~200 $m^2/g$ である請求項1記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項4】 該被膜形成剤が、電磁鋼板にフォルステライト系のセラミック被膜を形成できる請求項1記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項5】 CAAが2~100分である請求項1記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項6】 Aが、 $HPO_4^{2-}$ 、 $B_4O_7^{2-}$ 、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 及び $P_2O_5$ から選ばれた少なくとも一種の酸化物である請求項1記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項7】 Aが、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 及び $P_2O_5$ から選ばれた少なくとも一種の酸化物である請求項6記載の金属材料のセラミック被膜形成剤。

【請求項8】 式(3)

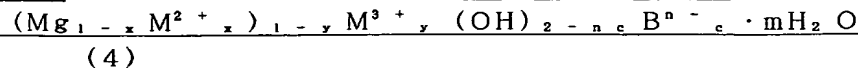
性酸化物を示し、 $x$ は $0 \leq x < 0.5$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表し、 $c$ は $0 \leq c < 0.5$ 、 $m$ は $0 \leq m < 3$ の範囲の数を表す]

で表されるハイドロタルサイト類化合物を約700~1050℃で焼成することを特徴とする請求項1記載のアニオン性酸化物の分散した $Mg-M^{3+}-O$ 系二元酸化物の固溶体を有効成分として含有する金属材料のセラミ



ック被膜形成剤の製造方法。

\* \* 【請求項9】 式(4)



[式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $B^{n-}$ はn価のアニオンを※

※示し、xは $0 \leq x < 0.5$ 、yは $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表し、cは $0 \leq c < 0.5$ 、mは $0 \leq m < 3$ の範囲の数を表す]

で表されるハイドロタルサイト類化合物を約700～1050℃で焼成することからなる、

式(1)



[式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、xは $0 \leq x < 0.5$ 、yは $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表す]

で表される $Mg-M^{3+}-O$ 系二元酸化物の固溶体を有効成分として含有する金属材料のセラミック被膜形成剤の製造方法。

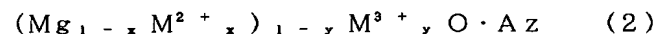
【請求項10】 式(2)のアニオン性酸化物の分散した $Mg-M^{3+}-O$ 系二元酸化物の固溶体の水性分散液を金属材料の表面に塗布し、塗布膜を乾燥し、焼成することからなる金属材料上へのセラミック被膜の形成方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

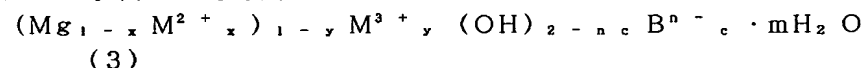
★



[式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、Aは分子オーダーで固溶体中に均一に分散している $SiO_2$ 及び $PO_2$ 以外のS ☆

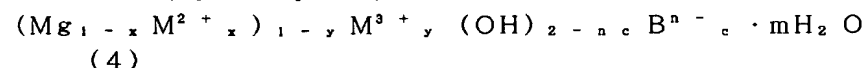
☆ i、B又はPの酸化物を含むアニオン性酸化物を示し、xは $0 \leq x < 0.5$ 、yは $0 < y < 0.5$ 、zは $0 \leq z < 0.5$ （但しz=0を除く）の範囲の数を表す]で表されるアニオン性酸化物の分散した $Mg-M^{3+}-O$ 系二元酸化物の固溶体を有効成分として含有する金属材料のセラミック被膜形成剤を提供する。本発明はさらに、

式(3)



[式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $B^{n-}$ は $SiO_2$ 及び $PO_2$ 以外のS i、B又はPの酸化物を含むn価のアニオン性酸化物を示し、xは $0 \leq x < 0.5$ 、yは $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表し、cは $0 \leq c < 0.5$ 、mは $0 \leq m < 3$ の範囲の数を表す]

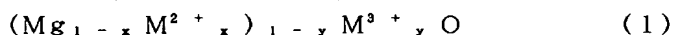
◆ 0.5の範囲の数を表し、cは $0 \leq c < 0.5$ 、mは $0 \leq m < 3$ の範囲の数を表す]で表されるハイドロタルサイト類化合物を約700～1050℃で焼成することとを特徴とする式(2)で表されるアニオン性酸化物の分散した $Mg-M^{3+}-O$ 系二元酸化物の固溶体を有効成分として含有する金属材料のセラミック被膜形成剤の製造方法を提供する。本発明はさらに、式(4)



[式中、 $M^{2+}$ は $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ および $Zn^{2+}$ 等の二価金属

から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ および $Cr^{3+}$ 等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、

$i^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$  および  $Cr^{3+}$  等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $B^n-$  は  $n$  価のアニオンを示し、 $x$  は  $0 \leq x < 0.5$ 、 $y$  は  $0 < y < 0.5$  の範囲の数を表し、 $c$  は  $0 \leq c < 0.5$ 、 $m$  は  $0 \leq m < 3$  の範



〔式中、 $M^{2+}$  は  $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  および  $Zn^{2+}$  等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$  は  $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$  および  $Cr^{3+}$  等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $x$  は  $0 \leq x < 0.5$ 、 $y$  は  $0 < y < 0.5$  の範囲の数を表す〕で表される  $Mg-M^{3+}-O$  系二元酸化物の固溶体を有効成分として含有する金属材料のセラミック被膜形成剤の製造方法を提供する。本発明はさらに、式(2)のアニオン性酸化物の分散した  $Mg-M^{3+}-O$  系二元酸化物の固溶体の水性分散液を金属材料の表面に塗布し、塗布膜を乾燥し、焼成することからなる金属材料上へのセラミック被膜の形成方法を提供する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】本発明の  $Mg-M^{3+}-O$  系二元酸化物を有効成分として含有する金属材料の被膜形成剤は、 $MgO$  に  $A$  等の三価金属が固溶した固溶体を主成分とする。該固溶体は、式(2)で表されるようにガラス化形成能に優れたアニオン性酸化物を分子オーダーで均一に分散させた固溶体である。アニオン性酸化物としては、 $SiO_3$ 、及び  $PO_3$ 、以外の  $Si$ 、 $B$  および  $P$  系酸化物等が例示され、より具体的には  $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、および  $P_2O_5$  が例示される。式(4)のハイドロタルサイト類化合物から得られる式(1)の二元酸化物は、極めて結晶が小さく、表面積が大きい、反応性に極めて優れている。このため  $MgO$  よりもセラミック形成温度が大幅に低くなると共に、生成したセラミック被膜が緻密で厚く、かつ均一である。

【手続補正5】

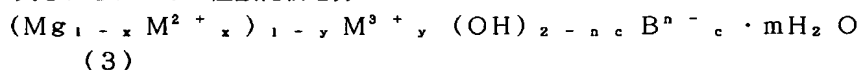
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】式(2)で表されるアニオン性酸化物を分※



〔式中、 $M^{2+}$  は  $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  および  $Zn^{2+}$  等の二価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $M^{3+}$  は  $Al^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$  および  $Cr^{3+}$  等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $B^n-$  は  $SiO_3$ 、及び  $PO_3$ 、以外の  $Si$ 、 $B$  又は  $P$  の酸化物を含む  $n$  価のアニオン性酸化物を示し、例えば  $CO_3^{2-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $B$

※ 囲の数を表す〕で表されるハイドロタルサイト類化合物を約  $700 \sim 1050^\circ C$  で焼成することからなる、式(1)

※ 散状態で含有する化合物の  $A$  として表示されるアニオン性酸化物は、 $SiO_3$ 、及び  $PO_3$ 、以外の  $Si$ 、 $B$  および  $P$  系酸化物が例示される。具体的には  $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、および  $P_2O_5$  等の中から選ばれた少なくとも一種が使用される。 $A$  は  $Mg-M^{3+}-O$  系固溶体に分子オーダーで分散しており、ケイ酸成分、ホウ酸成分、リン酸成分とも換言することができる。これらの成分は、いずれも  $Mg-M^{3+}-O$  系固溶体の融点を下げる効果を有する。その結果、セラミック被膜形成温度の低下、被膜の緻密化に寄与することとなる。また同時にセラミック被膜の構成成分ともなる。これらの成分は比較的少量でも効果があり、配合量を多くしてもさらなる効果の向上は少ない。 $M^{2+}$  としては、 $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  および  $Zn^{2+}$  等の二価金属から選ばれた少なくとも一種が使用される。 $M^{2+}$  の  $MgO$  に対する固溶量は、式(1)において、 $0 \leq x < 0.5$  であり、特に好ましくは  $0 \leq x < 0.2$  の範囲である。 $M^{3+}$  の  $MgO$  に対する固溶量は、式(1)において、 $0 < y < 0.5$ 、好ましくは  $0.05 \leq y < 0.4$ 、特に好ましくは  $0.1 \leq y < 0.3$  で示される範囲である。式(2)において、 $A$  の配合量は、 $0 < z < 0.5$ 、好ましくは  $0.02 \leq z \leq 0.2$  で示される範囲である。本発明のセラミック被膜形成剤は、凝集が少なく、水に対し良く分散することが好ましい。このため平均二次粒子径が  $5 \mu m$  以下、好ましくは  $1 \mu m$  以下であり、 $BET$  比表面積が約  $30 \sim 200 m^2/g$ 、好ましくは約  $50 \sim 150 m^2/g$  の範囲にあることが好ましい。 $CAA$  は約  $2 \sim 100$  分、好ましくは  $10 \sim 60$  分の範囲にあることが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明の式(2)で示すセラミック被膜形成剤又は式(1)で示す  $Mg-M^{3+}-O$  系二元酸化物固溶体の製造方法を次に説明する。

式(3)

$i^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$  および  $Cr^{3+}$  等の三価金属から選ばれた少なくとも一種を示し、 $B^n-$  は  $SiO_3$ 、及び  $PO_3$ 、以外の  $Si$ 、 $B$  又は  $P$  の酸化物を含む  $n$  価のアニオン性酸化物を示し、例えば  $CO_3^{2-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $B$

$4\text{O}_7^{2-}$ を示し、 $x$ は $0 \leq x < 0.2$ 、 $y$ は $0 < y < 0.5$ の範囲の数を表し、 $c$ は $0 \leq c < 0.5$ 、 $m$ は $0 \leq m < 3$ の範囲の数を表す]で表されるハイドロタルサイト類化合物を約 $700 \sim 1050^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ で、約 $0.1 \sim 10$ 時間、好ましくは約 $0.5 \sim 2$ 時間焼成することにより製造できる。式

(1)の二元酸化物固溶体は式(4)の化合物を、式(3)の化合物から式(2)の化合物を製造する場合と同様の条件で製造できる。焼成温度が $700^\circ\text{C}$ 未満であると過酸化物となり下地金属が錆びる欠点が発生し易い。また焼成温度が $1050^\circ\text{C}$ を超えると結晶が粗大化すると共に副生するスピネルが成長して不活性となり、セラミック皮膜形成性が悪くなる。 $n$ 価のアニオン $\text{B}^{n-}$ が揮発性の場合、例えば $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等の場合には、焼成物は式(1)の化合物となる。アニオン $\text{B}^{n-}$ が不揮発性の場合、例えば $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ の場合には、焼成物は式(2)の化合物となる。焼成雰囲気は特別の条件はなく、大気中の雰囲気焼成してもよい。焼成は、例えば、ロータリーキルン、トンネル炉、流動培焼炉、マッフル炉等の設備を用いて実施できる。ハイドロタルサイト類化合物の製造方法は公知であり(特公昭47-32198号、特公昭48-29477号公報)、例えば二価および三価金属の水溶性金属塩の混合水溶液に $\text{NaOH}$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$ 等のアルカリをほぼ当量加えて反応させることにより製造できる。この場合、二価および三価金属が目的とする $\text{B}^{n-}$ と異なる場合には、 $n$ 価のアニオン $\text{B}^{n-}$ の水溶液を共存させて反応させることもできる。また上記反応物を、さらにオートクレーブに入れ、約 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ で約 $1 \sim 20$ 時間水熱処理することにより、凝集が少ない微粒子を生成させることもで

きる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】実施例1

組成式 $\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.025} \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$ で表されるハイドロタルサイト類化合物の粉末を、電気炉を用い、 $850^\circ\text{C}$ で1時間焼成した。焼成物について、化学組成、BET比表面積(液体窒素吸着法)、CAAおよび粉末X線回折を測定した。なおCAAとは、 $0.4\text{N}$ クエン酸水溶液 $100\text{ml}$ を入れた $200\text{ml}$ 容積のビーカーに、試料粉末 $2.0\text{g}$ を加えた後、マグネチックスターラーで攪拌し、 $30^\circ\text{C}$ で $\text{pH}$ が8に到達するまでの時間を意味する。その結果、焼成物は $\text{MgO}$ と同じ結晶構造を有する化学組成が $\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{0.125}$ の $\text{Mg}-\text{Al}-\text{O}$ 系固溶体であり、BET比表面積は $51\text{m}^2/\text{g}$ であった。 $\text{MgO}$ に $\text{Al}$ が固溶していることは、 $\text{MgO}$ よりもX線回折パターンが高角度側にシフトしていることで明らかである。この焼成物とコロイダルシリカをそれぞれ脱イオン水に $120\text{g}/1$ 、 $40\text{g}/1$ の濃度となるように添加後、 $15^\circ\text{C}$ で40分間ホモキサーで均一に分散した。得られたスラリーを、セラミック(ガラス)被膜を除去した市販のケイ素鋼板の両面にゴムローラーで塗布した後、 $300^\circ\text{C}$ の乾燥機に入れ、60秒間乾燥した。この鋼板を窒素雰囲気中、電気炉を用いて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱し、フォルステライトが生成し始める温度をX線回折により調べた。焼成物の評価結果を表1に示す。